

学校编码: 10384
学 号: 20520090153333

分类号_____密级_____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

金属-氧化物相互作用的表面化学研究:

Au, Pd-TiO_x、TiO_x-Pt 和 VO_x-Pt

Study of the surface chemistry of metal-oxide interaction:

Au, Pd-TiO_x、TiO_x-Pt and VO_x-Pt

唐 振 艳

指导教师姓名: 陈 明 树 教 授
万 惠 霖 院 士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 7 月

论文答辩时间: 2013 年 8 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2013 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

催化剂的表面原子组成和结构(几何结构和电子结构)均对其催化性能有显著影响。在负载型催化剂中,载体有助于提高金属活性组分的分散度,载体与金属组分之间的相互作用影响催化剂对氢气、一氧化碳等的吸附能力,而改变其催化性能。真实多相催化体系比较复杂,缺乏表面灵敏的表征手段,对金属-载体强相互作用的本质及其对催化性能的影响有待进一步研究。因此,构筑结构均一的模型催化剂体系是深刻理解催化剂活性中心位本质和催化反应机理的一种重要方法。上个世纪 60 年代不断发展的超高真空表面技术为表面物理化学研究提供了有效的手段。

金属-氧化物间的界面效应存在于许多反应中,并表现出独特的催化反应性能。本文以明确金属与氧化物之间的相互作用为目的,在超高真空环境中制备模型表面 $\text{Au/TiO}_2(110)$ 、 $\text{Pd/TiO}_2(110)$ 、 $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ 、 $\text{VO}_x/\text{Pt}(111)$,应用表面科学仪器 X-射线光电子能谱(XPS),低能离子散射谱(LEISS),高分辨电子能量损失谱(HREELS),俄歇电子谱(AES)和低能电子衍射(LEED)对模型表面进行了表征,取得如下结果:

一、 纳米 Au 催化剂具有好的低温活性、选择性和环境友好性,然而纳米 Au 催化剂易失活,实际应用还比较少。因此,提高 Au 催化剂的稳定性是亟待解决的问题之一。在超高真空中制备 $\text{Au/TiO}_2(110)$,研究了影响 Au 分散度的因素,结果表明: Au 纳米粒子在氧氛围中稳定性最差;而 H_2 还原处理能够使 Au 分散的更好,即使团聚成大粒径的 Au 粒子经过 H_2 还原处理后能够回复到初始状态;经过 H_2 还原处理后 TiO_2 表面的低价态的 Ti 增多,加强了 Au 与 Ti 之间的相互作用,可提高 Au 的稳定性。

二、金属-载体之间存在强的相互作用，但相互作用的本质存在争论。我们在超高真空中制备了 Pd/TiO₂(110)模型表面，并对其进行高温退火处理，XPS 和 LEISS 结果表明：700 K ~ 850 K 退火处理后 Pd 的 LEISS 信号减弱最后消失，同时 XPS 检测到低价态 Ti；经过 Ar⁺刻蚀后，LEISS 检测到 Pd 的信号，Pd 又出现在最外层表面，以上数据表明退火过程中 Ti³⁺-O_x 将金属 Pd 包裹；1100 K 退火后包裹层消失，且归属于 Ti³⁺ XPS 信号强度基本消失，Pd3d 的 XPS 信号向低结合能偏移；退火温度适中时 Pd 与 TiO₂ 强相互作用的形式是 Ti³⁺-O_x 薄膜将 Pd 包裹，退火温度更高时，Pd 与 TiO₂ 的相互作用可能由包裹转变成合金形式。

采用反应蒸着法制备了 TiO_x/Pt(111)反模型表面，TiO_x 薄膜在 Pt(111)表面以层-层模式生长，TiO_x 薄膜在 Pt(111)界面处以 Ti³⁺O_x 形式稳定存在，超过 1 ML 后，在 Ti³⁺O_x 基础上开始生长 TiO₂ 薄膜。

三、钒氧化物(VO_x)在氧化反应和选择性氧化反应中被广泛应用。在超高真空中蒸着金属钒然后在 1×10⁻⁷ Torr O₂ 中 623 K 氧化，VO_x 薄膜以层-层模式在 Pt(111)表面生长；随着 VO_x 覆盖度的增加，在 Pt(111)表面分别以孤立的 O=VO_x(x = 0 ~ 3)，二维(2×2)- V₂O₃，(3√3 × 6)-bi-layer V₂O₃ 和复杂的 tri-layer-V₂O₃ 形式存在；在 UHV 中 VO_x 的氧化状态为 V₂O₃，热稳定为：表面 V₂O₃ > bi-layer V₂O₃ > tri-layer V₂O₃；暴露 0.3 ~ 1 Torr O₂ 后，VO_x 进一步被氧化；由此可以看出钒基催化剂在有 O₂ 参与的反应中应该以较高的价态存在。

关键词： 钯，铂，金，TiO₂(110)，金属-氧化物相互作用，钛氧化物薄膜，钒氧化物薄膜，Pt(111)

Abstract

Surface composition and structure (electronic structure and geometry) of catalyst affects the catalytic performance. For a supported catalyst, supports are found to affect not only the dispersion of active metal but also interact with the active metal, and then affect their catalytic properties. The interaction between metal and oxide support, so-called metal-support interactions, is of great importance in heterogeneous catalysis, which can suppress the H_2 and CO chemisorption capacity, and then affect the activity. Due to the complexity of true heterogeneous catalytic system and the lack of surface sensitive characterization, the nature of the strong interaction and its effect on catalytic performance need to be further studied. Therefore, model catalysts with uniform and well-defined structures have been always employed for the surface chemistry studies of catalysts.

In this study, we try to report the details of the mechanisms of the metal/oxide interaction process. Various model surfaces were prepared under UHV and characterized by high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), low energy electron diffraction (LEED), low energy ion scattering spectroscopy (LEISS). The important results are shown as follows:

I. Au catalyst has good low temperature activity, selectivity and environmentally friendly. But easy to deactivation, so the actual application is still relatively small. One of the key issues for Au catalysis is to enhance stabilization of Au nanoparticles by improving the interaction of Au with supports. It has been proved that defects play a key role in the nucleation and growth of Au on $TiO_2(110)$. Au/ $TiO_2(110)$ surface were prepared in an ultrahigh vacuum. The results showed that: Au nanoparticles worst stability in an oxygen atmosphere. High temperature reduction, at 600 K, in hydrogen leads to Au nanoparticles better dispersion. Even if the Au particles agglomerate to large size, H_2 reduction treatment can make the Au particles return to the initial state. After H_2 reduction treatment, the low valence Ti increased, strengthening the interaction between Au and Ti.

II. Despite intensive research efforts, the origin of the strong metal support interaction (SMSI) state is still in question. Pd/ $TiO_2(110)$ was prepared and

Characterized by XPS and LEISS. It was found that the Pd LEIS intensity is reduced significantly when heated to 750 K~ 850 K. After a depth profile of the SMSI surface, Pd reappears in the top layer. These data show that Pd supported on TiO₂(110) undergoes essentially complete coverage by TiO_x. When annealed at 1100 K, the covers of TiO_x disappeared and the intensity of Ti³⁺ weakened.

Ordered and layer by layer TiO_x films can be prepared by reactive deposition on Pt(111). XPS data suggest that Ti³⁺O_x are formed at the interface. Above 1 ML, the TiO₂ formed.

III. Vanadium oxide (VO_x) has been extensively used in many oxidation and selective oxidation reactions. In this study, VO_x thin films were prepared in an ultra-high vacuum (UHV) chamber by evaporating V onto a Pt(111) surface followed by subsequent oxidation at 623 K in 1×10⁻⁷ Torr O₂. On the Pt(111) surface, VO_x forms isolated O=VO_x($x = 0 \sim 3$) species, surface two-dimensional (2D) (2×2)-V₂O₃ domains, a bi-layer structure with a (3√3×6) arrangement, and a complicated tri-layer structure as the coverage increases from submonolayer to multilayer. Under the UHV conditions, the oxidation state of V is mainly +3 and the stability was found to be surface V₂O₃ > bi-layer V₂O₃ > tri-layer one. After exposing to 0.3 ~ 1 Torr O₂, VO_x can be oxidized to higher oxidation states, mainly V₂O₅.

Key Words: Palladium, Platinum, Gold, TiO₂(110), Metal-oxide interaction, Titanium oxide thin film, Vanadium oxide thin film , Pt(111)

目 录

摘 要.....	I
Abstract	III
第一章 绪 论	1
1.1 模型催化研究	1
1.2 论文构思与目的	7
1.3 论文组成与概要	8
参考文献	9
第二章 实验部分	13
2.1 实验装置	13
2.2 相关的表面分析技术	15
2.2.1 X-射线光电子能谱 (XPS)	15
2.2.2 低能离子散射谱 (LEISS)	18
2.2.3 高分辨电子能量损失谱 (HREELS)	23
2.2.4 低能电子衍射 (LEED)	24
2.2.5 俄歇电子能谱 (AES)	26
2.3 实验方法	28
2.3.1 单晶的清洁	28
2.3.2 模型表面的制备	29
参考文献	31
第三章 影响 Au/TiO ₂ (110)分散度的因素	37
3.1 纳米金催化剂的研究进展	37
3.2 样品制备	43
3.3 结果与讨论	44
3.3.1 Au 在 TiO ₂ (110)表面的分散	44
3.3.2 H ₂ 处理对 Au 分散度的影响	50
3.4 本章小结	55
参考文献	56
第四章 Pd,Pt-TiO _x 相互作用的表面化学研究	67
4.1 金属-氧化物相互作用	67

4.2 样品制备	71
4.3 结果与讨论	72
4.3.1 Pd/TiO ₂ (110)体系	72
4.3.2 TiO _x /Pt(111)体系	81
4.4 本章小结	86
参考文献	87
第五章 VO_x/Pt(111)模型催化剂的制备及表征	94
5.1 钒氧化物薄膜的制备与应用	94
5.2 样品制备	99
5.3 结果与讨论	99
5.3.2 VO _x /Pt(111)表面振动性质、组成及结构	99
5.3.3 VO _x /Pt(111)表面的稳定性	111
5.3.4 高压氧对 VO _x 薄膜价态的影响	113
5.4 本章小结	115
参考文献	116
第六章 结论	126
博士期间发表的论文目录	127
致 谢	128

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1 General introduction	1
1.1 The study of model catalysis	1
1.2 Objectives of this thesis	7
1.3 Outline of this thesis	8
References	9
Chapter 2 Experimental	13
2.1 Experimental intruments	13
2.2 Surface analytic technologies	15
2.2.1 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	15
2.2.2 Low-energy ion scattering spectra (LEISS).....	18
2.2.3 High-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS).....	23
2.2.4 Low energy electron diffraction (LEED).....	24
2.2.5 Auger electron spectroscopy (AES).....	26
2.3 Experimental methods	28
2.3.1 Cleanness of single crystals	28
2.3.2 Preparation of model surface	29
References	31
Chapter 3 Effects of Au dispersion on TiO₂(110)	37
3.1 Recent progress of nano-Au catalyst	37
3.2 Preparation of Au/TiO ₂ (110).....	43
3.3 Results and Discussion	44
3.3.1 Dispersion of Au on TiO ₂ (110).....	44
3.3.2 Effects of H ₂ reduction treatments on Au dispersion.....	50
3.4 Conclusions.....	55
References	56
Chapter 4 Surface chemistry of Pd,Pt-TiO_x interaction.....	67
4.1 metal-oxide interaction	67
4.2 Preparation of model surface	71
4.3 Results and Discussion	72

4.3.1 Pd/TiO ₂ (110) model surface.....	72
4.3.2 TiO _x /Pt(111) model surface	81
4.4 Conclutions.....	86
References	87
Chapter 5 Preparation and characterization of VO_x/Pt(111).....	94
5.1 The praparion and application of VO_x thin films	94
5.2 Preparation of VO_x/Pt(111)	99
5.3 Results and Discussion	99
5.3.2 Vibrational property, composition and structure.....	99
5.3.3 Thermal stability	111
5.3.4 Effects of O ₂ pressure on the oxidation of VO _x /Pt(111).....	113
5.4 Conclutions.....	115
References	116
Chapter 6 General Conclutions	126
List of Publication.....	127
Acknowledgements.....	128

第一章 绪 论

1.1 模型催化研究

催化是自然界中普遍存在的重要现象,催化作用几乎遍及化学反应的整个领域。多相催化反应几乎总是在催化剂表面发生,催化剂的表面原子组成和结构(电子结构和几何结构)影响其催化性能,多相催化反应体系非常复杂,对催化剂表面化学变化研究具有很大的挑战性。传统方法制备的催化剂结构复杂,目前用于催化剂表征的物理化学手段诸如 X-射线衍射、拉曼和红外光谱等并不具有表面敏感性,无法将实验测得的催化剂活性与其结构进行准确关联。再者,催化反应一般在一定的温度和压力下进行,催化剂的表面组成和结构往往会发生重构,需要在反应条件下原位研究催化剂的表面结构和反应机理,认识真实反应过程中的微观基元反应^[1, 2]。针对真实的催化剂中纳米粒子结构复杂和粒径不均一,研究者采用结构均一明确的表面作为模型催化剂,结合表面科学表征手段,将催化剂的结构和活性进行关联。

上世纪六十年代超高真空(Ultra-High Vacuum, UHV)技术发展成熟,科学家在实验室可以轻易的获得 10^{-10} 托(Torr)的真空,真空中分子密度约为大气的 $1/10^{13}$,从此对催化剂和催化反应的认识进入到一个新的里程。在 10^{-10} Torr 真空下,材料表面可避免被吸附分子污染,能维持干净的表面达数小时之久,能够开展真正原子尺度的表面科学研究,诸如催化剂表面的电子、原子结构,薄膜成长以及各类分子在表面的吸附行为。

表面科学研究是针对金属表面上各类分子的吸附,特别是在过渡金属表面上了解反应过程的模型研究。所谓模型研究就是针对复杂的研究对象,简化其复杂度而进行的模拟研究。诸多固体催化剂是由载体和其表面的纳米级金属颗粒组成,一般认为催化反应在金属纳米粒子上发生,最简化的模型系统便是反应分子在单晶表面的吸附、反应,以规整的单晶表面作为模型催化剂并进行催化反应既可以简化真实催化剂体系的复杂性又可以对催化反应有一定的理解^[3-7],但是以单晶表面作为催化剂进行研究无法实现活性组分粒径,活性组分与载体的相互作

用等与催化活性的关联^[8, 9]。

大多数金属催化剂的活性表面都是由高活性的金属粒子负载在氧化物载体上组成的, 这些粒子的尺寸、形貌(表面配位不饱和原子)及氧化物载体的类型都对催化剂的结构和活性有着关键的作用。为了更好的模拟真实的催化剂, 科研工作者发展了单晶上蒸着氧化物薄膜, 然后在氧化物薄膜上负载活性组分进行研究。在模型催化剂体系中, 规整的氧化物薄膜载体不仅具有体相氧化物的物理和化学性质, 同时又足够薄能够应用表面科学仪器进行研究^[9], 这样就能明确地将催化剂表面结构及其催化性能关联起来。表面科学的发展促进了在分子水平上对多相催化反应的认识, 包括反应分子的吸附, 扩散, 解离, 反应及产物的生成, 脱附等过程^[1, 10-14]。由于对单晶基底的结构认识较为清楚, 研究工作者获得了许多有用的信息, 提出了很多新的概念和模型, 对于催化剂的设计和催化反应过程的认识起了很大的指导作用。

通过模型催化反应的研究, 一些催化反应的机理已被逐步认识, 如 CO 氧化^[15-17], 合成氨^[18, 19]及合成甲醇^[20-22]等反应, 对于某些反应而言, 由表面科学研究得到的认识也可外推到工业催化反应, 例如, CO 在 Rh, Pt 和 Ir 单晶表面氧化的动力学研究表明, 在低压(0.1 Torr)和高压(600 Torr)环境, CO 的氧化反应遵循相同的反应机理(如图 1.1)^[16], 但是, 对于大多数反应来说, 超高真空条件下表面科学研究和较高压力下真实催化反应存在着很大的差异, 一个典型的例子是 CO 在 Ru 上的催化氧化反应, 在超高真空条件下 Ru 较 Pt 族其他金属而言, 活性最低, 在相对高的压力下, Ru 表现出较高的活性^[23, 24]。

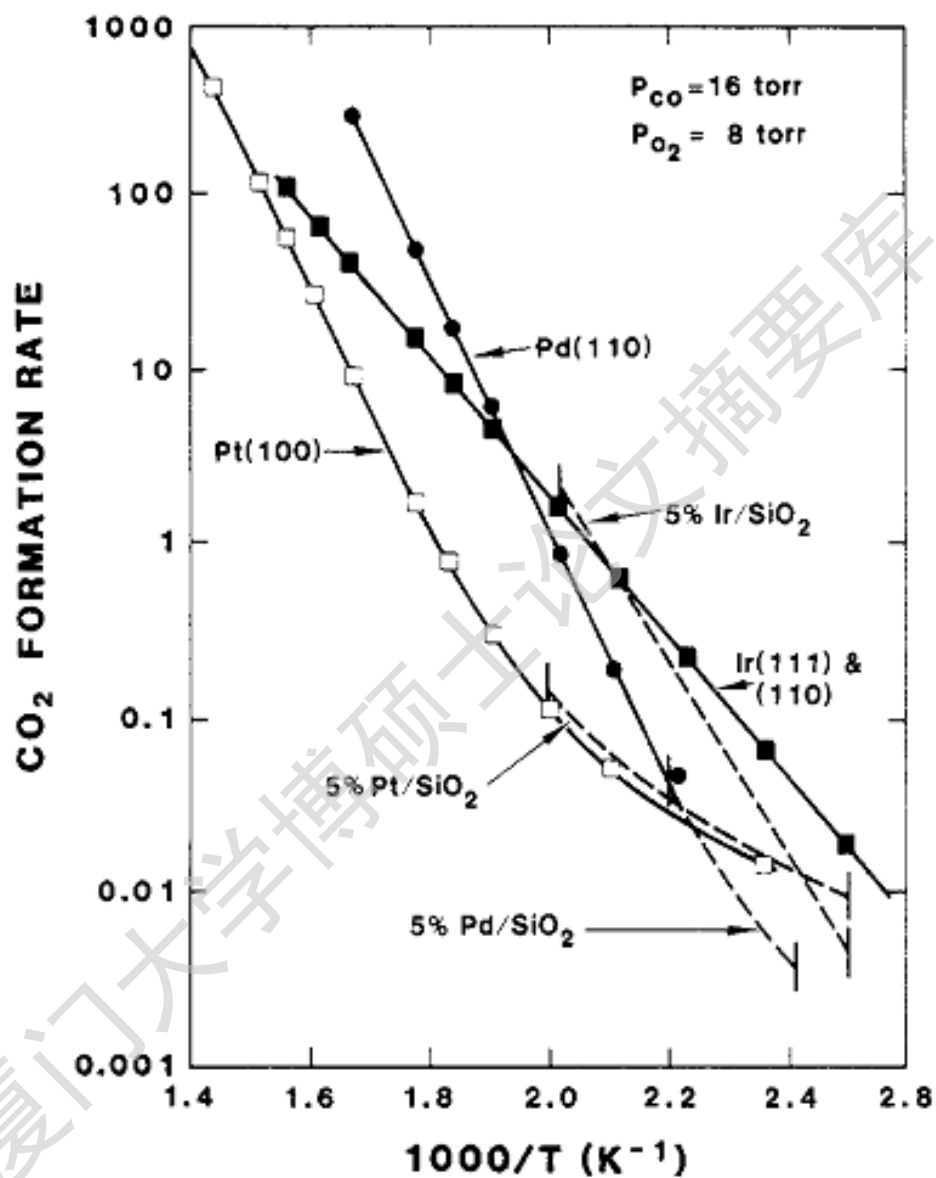
图 1.1 CO₂ 生成速率随反应温度的变化

Fig. 1.1 CO₂ formation rate as a function of inverse temperature for single crystal and supported catalysts

1998 年 Goodman 等^[25]基于模型催化研究阐述了氧化物负载的纳米 Au 催化剂具有较高的 CO 催化氧化的起源,他们将 Au 蒸着到 $\text{TiO}_2(110)$ 单晶上,采用扫描隧道显微镜(STM)在原子水平上表征 Au/ TiO_2 体系的形貌,发现具有 2 个原子层厚度的 Au 簇的催化活性较单层及多层结构的 Au 纳米粒子活性好,与 Au 纳米粒子的直径相比,Au 纳米粒子的厚度对 CO 的催化氧化活性影响更大,如图 1.3 所示,他们认为 Au 团簇的催化活性是由量子尺寸效应引起的。随后,Chen 等^[26, 27]在 $\text{Mo}(112)-(8 \times 2)-\text{TiO}_x$ 模型氧化物载体上制备了不同几何结构的 Au 纳米薄膜,即 (1×1) 和 (1×3) -Au,发现当 Au 形成双层结构时表现出较好的催化活性。

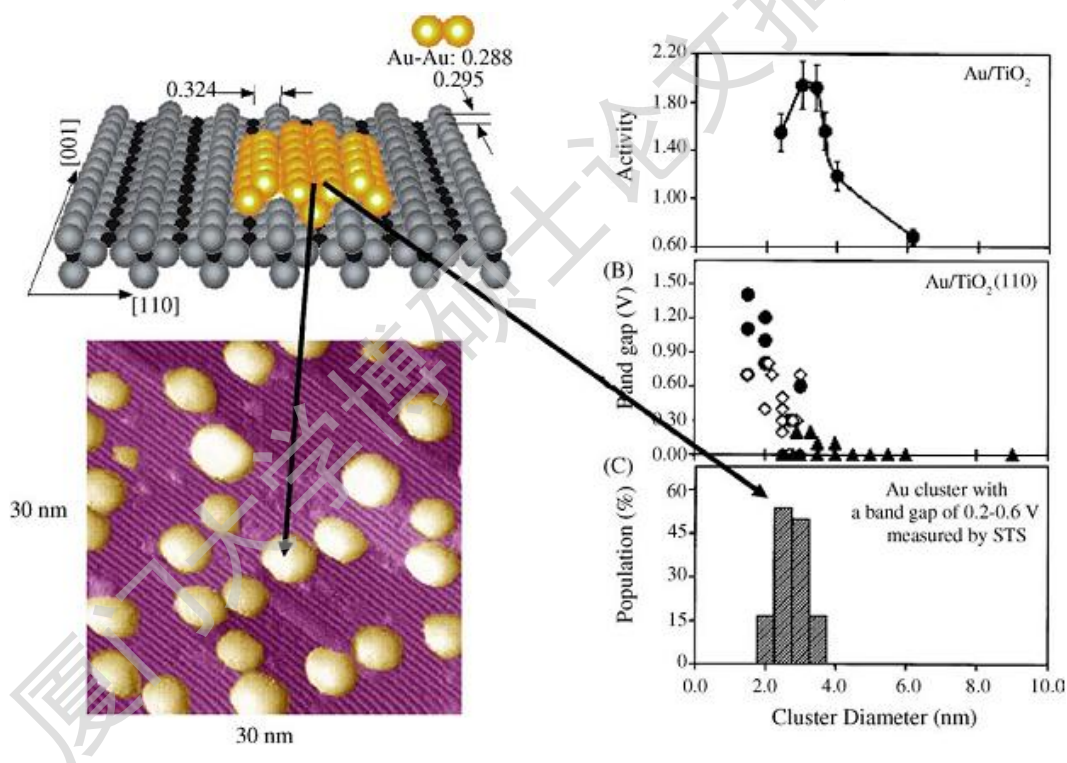


图 1.2 Au/ $\text{TiO}_2(110)$ 表面的 STM 及结构图和 CO 催化氧化活性

Fig. 1.2 STM image and schematic representation of Au on $\text{TiO}_2(110)$ and CO oxidation activity as a function of Au Nan particle size

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库